D 21 H 1/38
 D 21 H 3/42

識別記号

7921-4L 7921-4L 砂公開 昭和57年(1982) 4月5日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 5 頁)

BEST AVAILABLE COPY

❷紙の滑り防止方法

②特

顧 昭55-128556

@出

願 昭55(1980)9月18日

②発明

者 小林則雄

市原市辰巳台東4の4

⑫発 明 者 小保方隆夫

千葉市武石町 2 -704

の出 願 人 デイツク・ハーキユレス株式会

社

東京都中央区日本橋3丁目7番

20号

男 細 書

1 発明の名称

紙の借り防止方法

2. 停許請求の範囲

ذا

(但し、式中のB. は水素原子またはメチル差、B. は 水) 素原子もしくは塩素原子またはメチル差もしくはモノ

で扱わされるステレンかよび/またはステレン酵媒体9.8 ~8.0 モル番と、一枚式

$$CH_{\bullet} = C$$

$$C - 0 - -(CH_{\bullet} \rightarrow_{\mathbf{E}} N)$$

$$B_{\bullet}$$

$$0$$

但し、式中のB. は前出のとおりであり、B. はメテル 基またはエテル基であり、ロは2または3なる整数 であるものとする。

で扱わされるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル5~20モル多との共重合体を、あるいは上記一般式 [1] で扱わされるステレンおよび/またはステレン酵導体 64~60モルると、上記一般式 [8] で扱わされるアクリル酸エステルをたはメタクリル酸エステル5~20モル多と、上記一般式 [1] で扱わされる各単量体と共 置合性を有する他のビニル系単量体 1~20モル多との共 重合体を4級化剤と反応させて得られる生成物を紙の表面に 強布せしめることを軽微とする底の有り防止方法。

5. 発明の詳細な説明

本発明は各種収紙ならびに洋紙の得りを防止するために 収載または洋紙の表面に、特定のビニル系共業合体とも級

- 特開昭57- 56598(2)

化剤との反応生成物を脅り防止剤として散布せしめること からなる紙の骨り防止方法に関するものである。

最近、複数ならびに洋紙の用途の多様化、特殊化に伴ない、各種の無質改良部が使用され、無力強度、耐水性(サイズ性)、耐液性、量水性、印刷液性、平滑性かよび光沢などの各種の無質向上が行なわれているが、その反面、新教師の摩擦係数が低下し、紙が滑り易くなる傾向が見られる。もとより紙の紙質向上は必須要件であるが、滑り易い紙は紙を取扱うさい、あるいは紙を加工するさいに種々の業等を滞き起す。

したがつて、 紙質の向上が行なわれるとともに滑り難い紙 であるととが窺まれるわけである。

新を得りにくくするために、従来は、紙の表面を覚くしたり、アルミナあるいはシリカゾルの様な無機物を紙に並 布する方法が広く行なわれているが、これらの方法はカレ

で扱わされるステレンおよび/またはステレン静帯休 9 5 ~8 0 モルラと、一般式

$$CH_{1} = C$$

$$C - 0 \longrightarrow CH_{1} \longrightarrow N$$

$$R_{1}$$

$$C = 0$$

$$R_{2}$$

$$R_{3}$$

但し、式中のRiは前出のとおりであり、Riはメチル当 またはエチル当であり、nは2または3なる整数であ るものとする。

で扱わされるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、 つまりアクリル酸ジアルキルアミノアルキルエステルまたはメタクリル酸ジアルキルアミノアルキルエステル 5~20モルダとの共産合体を、あるいは上配一般式 [1] で扱わされるステレンかよび/またはステレン酵導体94~60モルダと、上配一般式 [1] で扱わされるアクリル酸ジアルキルアミノアルキルエステルまたはメタクリル酸ジ

ンダーロールのいちじるしい摩託を驚き起し、装置の保守 点検を絶えず行なわればならないことから操棄上かなり間 題の多い方法であるばかりでなく、必然的に紙質の低下を 知くものであるため好ましい方法ではない。

本発明者らはかかる上述の欠点を改良すべく観意検討を 重ねた結果、紙質を低下せしめることなく待り性を減少さ せ、さらに摩擦の繰り返しによって得り性がほとんど増大 することのない、つまり紙の摩擦係数がほとんど低下しな い待り防止剤を見出すに及んで、本発明を発成させた。

但し、丈中のBiは水泉原子またはメチル基、Riは水泉 原子もしくは塩素原子またはメテル基もしくはモノタ ロルメチル基であるものとする。

アルキルアミノアルキルエステル 5 ~ 2 0 モルラと、上配一数式 (I) かよび (II) で表わざれる各単量体と共重合性を有する他のビニル系単量体 1 ~ 2 0 モルラとの共重合体を 4 紙化剤と反応せしめて得られる反応生成物(以下、これ を得り防止剤ともいう。)を、紙の表面に並布せしめるこ とからなる紙の滑り防止方法を提供するものである。

とこで、上記した両種の共重音体は、たとえばラジカル 重合開始剤の存在下に公知の審複または複状重合方法を用いて得られるものであり、また前記一般式 (II) で表わされるアクリル酸ジアルキルアミノアルキルエステルまたはメ タクリル酸ジアルキルアミノアルキルエステルの使用量が 6~20モルモと限定されている理由は、かかる範囲をは ずれると充分を滑り防止作用が得られないからにほかたら なく、さらに前配一般式 (I) シよび (II) で表わされる各単 量体と共重合性を有する他のビニル系単量体の使用量が1 ~80モルダと鉄定されている層由もまた局様である。

そして、前配一数式 (1) で表わされるステレン製革体の 代表的なものにはよーメチルステレン、ビニルトルエン、 クロルステレンさたはクロルメチルステレンなどがあり、 他方、前配一数式 (1) で表わされる (メタ) アクリル酸ツ アルキルアミノアルキルエステルの代表例を挙げれば、ジ メテルアミノエテル (メタ) アクリレート、ジメテルアミ ノブロビル (メタ) アクリレート、ジエテルアミノエテル (メタ) アクリレートまたはジエテルアミノブロビル (メ タ) アクリレートなどである。

また一数式 (1) かよび (3) で表わされる単量体と共重合 し得る他のビニル系単量体として代表的立ものにはメナル (メタ) アクリレート、ユープテル (メタ) アクリレート、 イソプチル (メタ) アクリレート、2 - エテルへキシル(メ タ) アクリレート、2 - ヒドロキシエテルアタリレートも

であるが、 板板あるいは洋紙を使用する個々の目的により 増減しても差し支えない。

次化、参考例ならびに実施例を示して本発明の方法を具体的に説明するが、特に断らない限り、以下の部かよび多は重量基準であるものとする。

#### 参考例1 (滑り防止剤の開製例)

提择機、温度計かよび避免冷却器を備えたもつロフラスコに、ステレン9 6.7部とジメテルアミノエテルメタクリレート110部とトルエン130部とを仕込み、ついて重合開始部としてアゾピスインプチロニトリル2.5部を加えて反応温度90℃にて約4時間重合反応を行なり。次いでかくして得られた信り防止剤に降酸も2部と水300部とを加え、90~100℃に加温して、トルエンを水との共済作用により、程度定量的に冒去する。

しかるのち、ジメリル機像44部を加えて4級化し、さら

しくはラウリル(メタ)アクリレートの知者アタリル酸も しくはメタタリル酸のエステル酸;ツブサルマレート、ツ ブチルフマレートもしくはジオタチルフマレートの知者マ レイン酸もしくはフマール酸のエステル酸;酢酸ビニルあ るいはアクリロニトリルなどがある。

他方、前配のも級化剤としては、一般的作用いられている ジメテル鍵酸、メテルクロライド、アリルクロライド、エ チレンクロルヒドリンあるいはエピクロルヒドリンなどが 代表的なものとして挙げられる。かくして得られる反応生 成物たる得り防止剤を報紙または洋紙に塗布せしめる場合 には、滑り防止剤それ自体を単独で塗布してもよいし、た とえばポリビニルアルコール、でんぷん、ポリ酢酸ビニル、 カルポキシメテルセルロースの如き他の紙質向上剤と混合 させたものを塗布してもよいことは勿論である。

本発明に係る者り防止剤の誰布量は通常 0.5 g/m 程度

に必要量の水を加えて固形分を20%とする。

#### 参考例2 (同上)

ステレン83.2部、ビニルトルエン5.9部、ジェチルア
ミノエテルメタクリレート18.5部、ジブテルマレート
ハ8郎、酢酸80部および6級化剤としてのメデルタロラ
イト5.1部を用いた以外は、参考例1と同様にして反応を
行なつて滑り紡止剤を得た。

#### 参考例3 (同上)

スチレン645部、P-クロルメチルスチレンパツ部、 ジメチルアミノブロビルアクリレート256部、イソプチ ルメタクリレート256部、酢酸 90部および4級化剤と してのアリルタロライド115部を用いた以外は、参考例 1と同様にして反応を行なつて滑り粘止剤を得た。

#### 参考例4 (同上)

ステレンS84部、ジエテルTミノエチルTク.リレート

1.2.8部、2-エチルへキシルメタクリレート1.4.9部、 酢酸 4.5部かよび 4 数化剤としてのエチレンクロルヒドリン 6.0部を用いた以外は、参考例1と同様にして反応を行 なつて着り防止剤を得た。

#### 参考例5 (同上)

ステレン822部、ジェチルアミノエチルメタタリレート335部、ラウリルメタクリレート76部、酢酸108部よび4級化剤としてのエピクロルヒドリン137部を用いた以外は、参考例1と同様にして反応を行なつて借り防止剤を得た。

#### 参考例6 (阿上)

ステレン853部、み -メテルステレン59部、ジエテ ルアミノエテルメタクリレート304部、酢酸78部およびも級化剤としてのジメテル健康82部を用いた以外は、 参考例1と同様にして反応を行まつて着り筋止剤を得た。

以上、参考例1~9 にて得られた各番り防止剤かよび比較のため市販品について、以下の実施例に示す如く、これ らを複紙あるいは洋紙に盗布して紙袋面の番り程度を制定 した。

#### 実施例1

参考例1~9により得られた滑り防止剤および市販の滑り防止剤(S101タイプ)をそれぞれで級タイナー(坪量1809/m/に 0.59(固型分)/m/とポリビニルアルコール(全ケン化型)0.59(固型分)/m/を1ミルアプリケーターで撤布し、110℃で2分間乾燥した。20℃、65多の恒温恒温室に24時間保持後、これら並布紙のスペリ角度を測定した。

スペリ角度は傾斜法(Jepan Tappi Bo.51-79)で 割定し、1回、5回かよび20回線り返してすべらせた時のスペリ角度を第1表化記載した。

#### 参考例7 (同上)

スチレン1019部、ジメナルアミノエナルメタクリレート47部、酢酸18部かよび4級化剤としてのジメテル 酸酸19部を用いた以外は、参考例1と同機にして反応を 行なつて滑り防止剤を得た。

#### 参考例8 (阿上)

スチレン780部、 少エチルアミノエチルメタクリレート 4 6 3 部、 郵飲 1 5 0 部かよび 4 報化剤としてのエピタロルヒドリン2 3 1 部を用いた以外は、 参考例 1 と同様にして反応を行なつて滑り防止剤を得た。

#### ..参考例9 (間上)

ステレン676部、ジェテルアミノエテルメタクリレート185部、ジプテルマレート380部、酢酸60部およびも数化剤としてメテルクロライド51部を用いた以外は、参考例1と同様にして反応を行なつて高り防止剤を得た。

#### 突站例 2

参考例1~9により得られた着り防止剤シよび市販の育り防止剤(S102 タイプ)を中性抄紙した上質紙(評量65 g/㎡; CaCO2 含量14分)に05g/㎡(固型分)を突験室用ロールコーターで塗布し、110℃で15分乾燥した。以後、実施例1と同様にして罰定したスペリ角度を第2表に記載した。

<u>第 1 表</u>

|    | # A   |          | 防止剤      | ;; -<br>! |    |   |          |             |   |   |    | #<br>* |   |    |   |   | )<br>} |   |      |     | M |    |   | •. • |          |   | ··· • |    |     | _  |          | ····· |   |      |    |
|----|-------|----------|----------|-----------|----|---|----------|-------------|---|---|----|--------|---|----|---|---|--------|---|------|-----|---|----|---|------|----------|---|-------|----|-----|----|----------|-------|---|------|----|
|    | R M L | · /c m y | 10 IE 74 | L         | 1  |   | <u> </u> | 8           |   |   | 5  |        |   | 4  |   | _ | 5      |   | 6    |     | i | 7  |   | ļ    | 8        |   |       | 9  |     | 10 | <b>A</b> | e d   | 原 |      | ξ. |
| ズベ | 1     | 匝        | 9        | į         | 3. | 6 | 2        | <b>S.</b> : | 3 | 2 | 3. | 4      | 2 | 3. | 2 | 2 | 3.5    | 2 | 2 5. | 4   | ٤ | 2  | 1 | 2    | 2        | 2 | 2     | 2. | ٥   | 2  | ۵:       | 3 77  | 1 | đ.   | ,  |
| り角 | 5     | . 25     | 8        | 2         | 1. | 4 | 2        | 1.1         | R | 2 | ı  | 3      | 2 | ı  | 5 | 2 | 1.4    | 1 | 1 1  | . 7 | 2 | α. | 0 | 1    | Q.       | 9 | 2     | -  | - 1 | 1  | 8. 1     | 5     | ı | 5. ( |    |
| 黄  | 2 0   | 85       | B        | 2         | Q. | 5 | 2        | o,          | 7 | 2 | o. | •      | 2 | ۵  | 8 | 2 | ۵.7    |   | s o  | . 6 | 1 | 9. | 5 | 1    | <u>a</u> | 3 | 1     |    | 4   | 1  | 6.       | 3     | 1 | 4. ( | 3  |

<u>第 2 表</u>

|    | A*  |           |      |   |            |   |   |       |   |   |    | * |    |    |   |   | *    |   |   |            |   | Ħ  |    | _ |   |    |   |     | ··· <del>·</del> |   |   |           | į |   |              |   |
|----|-----|-----------|------|---|------------|---|---|-------|---|---|----|---|----|----|---|---|------|---|---|------------|---|----|----|---|---|----|---|-----|------------------|---|---|-----------|---|---|--------------|---|
| ,  | 使用し | 7C (N V ) | 10年期 |   | 1          |   |   | 2     |   |   | 3  |   | .: | 4  |   |   | 5    |   |   | 6          |   |    | 7  |   |   | 8  |   |     | P                | _ |   | 1 MEX. 63 | 9 |   | <b>以</b>     | ; |
| x. | נ   | 4         | E    | 2 | <b>a</b> ( | 6 | 2 | 6     | 6 | 2 | 6. | 8 | 2  | 8  | 7 | 2 | 5. 1 | , | 2 | 6,         | 0 | æ  | 4  | 1 | 2 | 4  | 2 | 2   | 4                | 0 | 2 | 2.4       |   | 1 | <b>a</b> . 1 | , |
| 月角 | 5   | <b>29</b> | 8 .  | 2 | 4.8        | В | 2 | 4     | 9 | 2 | Б. | 0 | 2  | Б. | 1 | 2 | 5. 1 | 3 | 2 | 5.         | 1 | 2  | 3. | 7 | 2 | 5. | 8 | . 2 | 3.               | 8 | 2 | 17        |   | 1 | <b>5.</b> I  | 3 |
| 度  | 2 0 | <b>a</b>  | 8    | £ | ٠          | 3 | 2 | <br>4 | 1 | 2 | ۲. | 8 | 2  | 4  | 7 | 2 | 41   | • | R | <b>4</b> , | 6 | 22 | S. | 1 | ß | 3. | 0 | 2   | 2.               | 9 | 2 | o. 6      |   | 1 | 4. 6         | ţ |

特許出職人

ディック・パーキュレス株式会社

## 手 続 補 正 書 (自 発)

昭和55年12月15日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和55年特許顯第128556号

2 発明の名称

紙の滑り防止方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出顧人

東京都中央区日本橋3丁目7番20号 デイック・ハーキュレス 株式 会社 代表者 川 村 茂 邦

4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の個

- 5. 補正の内容
- (1) 明細書の第6頁4行目の 「4 紙化剤」を、『4 級化剤』に訂正する。
- (2) 岡第9頁末行目の(ジメリル硫酸」を、「ジメチル硫酸」に訂正する。
- (3) 第7 頁末行から第8 頁 1 行にかけての配数を次のように 訂正する。

『タ)アクリレート、2 ーヒドロキシエチル(メタ)ア クリレート、ラウリル(メタ)アクリレートもしくはス テアリル(メタ)アクリレートの如きアクリル飲も』

- (4) 第13頁9行目の「全ケン化型」を、 「完全ケン化型」に訂正する。
- (5) 南賀13行目の「80,31-79」を、 『No,31-79』に訂正する。

以上

# 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

照和 55 年特許願第 128556 号 (特開図57~ 56598 号 昭和 57 年 4 月 5 日発行 公開特許公報 57- 566 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので「記のとおり掲載する。 3 (5)

| 1 | п т . С |         | 磁 別 記 号 | 庁内整理番号        |
|---|---------|---------|---------|---------------|
|   | D 2 1 H | 1/38    |         | 7921-4L       |
| 1 | D 2 1 H | 3 / 4 2 |         | 7 9 2 1 - 4 L |
|   |         |         | •       |               |
|   |         |         |         |               |
|   |         |         |         |               |
|   |         |         |         |               |
|   |         |         | 1       |               |

#### 手 铣 補 正 眷 (自発)

昭和58年6月28日

特許庁長官 若 杉 和 夫 設

1 事件の表示・

昭和55年特許顯第128556号

2. 発明の名称

紙の滑り防止方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

ディック・ハーキエレス株式会社

代表者 川 村 茂 邦



4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な観明」の構

# 5. 補正の内容

(1) 明細書の第12頁2行目の記載

「スチレン 1019部」を、

『スチレン 519部』に訂正する。

(2) 同寅第7行目の記載

「スチレン 78.0部」を、

『スチレン 1040部』に訂正する。

以上



Japanese Patent Office (JP)

[12] Publication of Unexamined Patent Application (A)

[11] Unexamined Patent Application Publication No.: Sho 57(1982)-56598

[51] Int. Cl.<sup>3</sup> Identification Code Internal Reference No. D 21 H 1/38 7921-4L 7921-4L

[43] Date of Unexamined Patent Application Publication: April 5, 1982

Number of Inventions: 1

Request for Examination: Not Requested

(Total 5 pages)

[54] Method for Preventing Slipping of Paper

[21] Patent Application No.: Sho 55(1980)-128556

[22] Filing Date: September 18, 1980

[72] Inventor: Norio Kobayashi, 4-4 Tatsumidai Higashi, Ichihara-shi

[72] Inventor: Takao Obokata, 2-704 Takeishi-cho, Chiba-shi

[71] Applicant: DIC-Hercules Co., Ltd., 3-7-20 Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo-to

# Specification

# 1. Title of the Invention Method for Preventing Slipping of Paper

# 2. Scope of Claims

A method for preventing slipping of paper, characterized by applying on the surface of paper a product obtained by reacting, with a quaternization agent, a copolymer comprising 95 to 80 mol % of styrene and/or styrene derivative represented by the general formula



(in the formula,  $R_1$  is a hydrogen atom or methyl group and  $R_2$  is a hydrogen atom or chlorine atom or methyl group or monochloromethyl group), and 5 to 20 mol % of ester acrylate or ester methacrylate represented by the general formula

$$CH_{1} = C$$

$$C - O - CH_{1} \rightarrow N$$

$$B_{1}$$

$$C$$

$$[2]$$

(in the formula, R<sub>1</sub> is as mentioned above, R<sub>3</sub> is a methyl group or ethyl group, and n is an integer of 2 or 3); or a copolymer comprising 94 to 60 mol % of styrene and/or styrene

derivative represented by the general formula [I], 5 to 20 mol % of ester acrylate or ester methacrylate represented by the general formula [II], and 1 to 20 mol % of other vinyl monomer having a copolymerization property with each monomer represented by the general formulas [I] and [II].

# 3. Detailed Explanation of the Invention

The present invention relates to a method for preventing slipping of paper, by applying on the surface of cardboard or paper a product obtained by reacting a specific vinyl copolymer and a quaternization agent as an anti-slipping agent, in order to prevent slipping of various types of cardboard and paper.

A variety of agents to improve paper quality are used in recent years in response to the increasingly diverse applications of cardboard and paper as well as emergence of special cardboard or paper applications. These agents are used to improve various paper properties such as paper strength, water resistance (sizing property), oil resistance, water repellency, printability, smoothness, and gloss, to name a few. On the other hand, these agents tend to reduce the friction coefficient on paper surface and thereby make paper more slippery. Although paper quality must be improved, slippery paper presents a number of problems in the process of handling or processing paper.

For this reason, it is desirable that improved paper quality be accompanied by suppressed slipperiness of paper.

Traditional methods that have been employed widely to make paper less slippery include making the paper surface rougher, and applying an inorganic substance such as alumina or silica sol on the paper. However, these methods cause calender rolls to wear significantly and consequently require frequent maintenance and inspection of calendar rolls and other equipment used in printing. This makes these methods considerably problematic in view of their negative effects on actual operations, and naturally the quality of paper obtained through such methods is poor. For these reasons, the aforementioned methods do not provide suitable options.

After conducting a series of studies in earnest with the aim of improving the drawbacks mentioned above, the inventors discovered an anti-slipping agent that reduces slipperiness of paper without lowering the paper quality, while causing little increase in slipperiness due to repeated friction, or an anti-slipping agent that causes hardly any drop in the friction coefficient of paper This discovery led to the completion of the present invention.

In other words, the present invention provides a method for preventing slipping of paper, characterized by applying on the surface of paper a product obtained by reacting, with a four paper producing agent, a copolymer comprising 95 to 80 mol % of styrene and/or styrene derivative represented by the general formula

$$\mathbf{CH}_{1} = \mathbf{C}$$

(in the formula,  $R_1$  is a hydrogen atom or methyl group and  $R_2$  is a hydrogen atom or chlorine atom or methyl group or monochloromethyl group), and 5 to 20 mol % of ester acrylate or ester methacrylate, or specifically dialkyl amino alkyl ester acrylate or dialkyl amino alkyl ester methacrylate, represented by the general formula

$$CH_{2} = C$$

$$C = O \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow N$$

$$R_{1}$$

$$R_{2}$$

$$R_{3}$$

$$R_{4}$$

$$R_{4}$$

$$R_{5}$$

(in the formula, R<sub>1</sub> is as mentioned above, R<sub>3</sub> is a methyl group or ethyl group, and n is an integer of 2 or 3); or a copolymer comprising 94 to 60 mol % of styrene and/or styrene derivative represented by the general formula [I] above, 5 to 20 mol % of dialkyl amino alkyl ester acrylate or dialkyl amino alkyl ester methacrylate represented by the general formula [II] above, and 1 to 20 mol % of other vinyl monomer having a copolymerization property with each monomer represented by the general formulas [I] and [II] above (this product obtained by the aforementioned reaction is hereinafter referred to as "anti-slipping agent").

Here, both of the copolymers mentioned above can be obtained by using known solutions or the block polymerization method in the presence of a radical polymerization initiator, for example. The reason for limiting the quantity of dialkyl amino alkyl ester acrylate or dialkyl amino alkyl ester methacrylate represented by the general formula [II] above to a range of 5 to 20 mol % is because sufficient anti-slipping action cannot be achieved if the quantity is smaller or greater than the aforementioned range. The same reason is present behind the limitation to a range of 1 to 20 mol % of the quantity of other vinyl monomer having a copolymerization property with each monomer represented by the general formulas [I] and [II] above.

Representative styrene derivatives represented by the general formula [I] above include 2-methyl styrene, vinyl toluene, chlorostyrene and chloromethyl styrene, while representative examples of dialkyl amino alkyl ester (meth)acrylate represented by the general formula [II] above include dimethyl amino ethyl (meth)acrylate, dimethyl amino propyl (meth)acrylate, diethyl amino ethyl (meth)acrylate and diethyl amino propyl (meth)acrylate.

Representative forms of other vinyl monomer having a copolymerization property with each monomer represented by the general formulas [I] and [II] include: esters of acrylate or methacrylate such as methyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate, 2-ethyl hexyl (meth)acrylate, 2-hydroxy ethyl acrylate and lauryl (meth)acrylate; esters of maleate or fumarate such as dibutyl maleate, dibutyl fumarate and dioctyl fumarate; and vinyl acetate, and acrylonitrile.

On the other hand, representative examples of the aforementioned quaternization agent include dimethyl sulfate, methyl chloride, acryl chloride, ethylene chlorohydrine, epichlorohydrin and other compounds commonly used as quaternization agents. When applying on cardboard or paper the anti-slipping agent, or the product obtained by reacting the aforementioned components, it is of course acceptable to apply the anti-slipping agent on its own, or a mixture of the anti-slipping agent with polyvinyl alcohol, starch, polyvinyl acetate, carboxy methyl

cellulose or any other substance used as an agent for improving paper quality.

The coating weight of the anti-slipping agent obtained in conformance with the present invention is normally approx. 0.5 g/m<sup>2</sup>. However, this coating weight may be increased or decreased in accordance with the specific purpose for which the applicable cardboard or paper is to be used.

Next, the method proposed by the present invention is explained in details using reference examples and examples. Unless otherwise specified, the terms "parts" and "%" in the subsequent text indicate "parts by weight" and "% by weight," respectively.

Reference Example 1 (Example of Preparing Anti-slipping Agent)

In a four-way flask equipped with a mixer, temperature gauge and recirculation-type cooling unit, 96.7 parts of styrene, 11.0 parts of dimethyl amino ethyl methacrylate and 130 parts of toluene were placed, after which 2.3 parts of azobis isobutyronitrile was added as a polymerization initiator and then the mixture was reacted for around 4 hours at a reaction temperature of 90°C to achieve polymerization. Next, the obtained anti-slipping agent was mixed with 4.2 parts of acetic acid and 300 parts of water, and then the mixture was heated to temperatures between 90 and 100°C to remove toluene, in a virtually quantitative manner, through distilling by means of azeotropy with water.

Thereafter, the obtained product was quaternized by adding 4.4 parts of dimeryl sulfate, and then the necessary amount of water was added to adjust the solid content to 20%.

Reference Example 2 (Same as the above)

An anti-slipping agent was obtained in the same manner as explained in Reference Example 1, except that 83.2 parts of styrene, 5.9 parts of vinyl toluene, 18.5 parts of diethyl amino ethyl methacrylate, 7.8 parts of dibutyl maleate and 6.0 parts of acetic acid were used, along with 5.1 parts of methyl chloride as a quaternization agent.

Reference Example 3 (Same as the above)

An anti-slipping agent was obtained in the same manner as explained in Reference Example 1, except that 64.5 parts of styrene, 7.7 parts of P-chloromethyl styrene, 23.6 parts of dimethyl amino propyl acrylate, 25.6 parts of isobutyl methacrylate and 9.0 parts of acetic acid were used, along with 11.5 parts of acryl chloride as a quaternization agent.

Reference Example 4 (Same as the above)

An anti-slipping agent was obtained in the same manner as explained in Reference Example 1, except that 88.4 parts of styrene, 12.8 parts of dimethyl amino ethyl acrylate, 14.9 parts of 2-ethyl hexyl methacrylate and 4.5 parts of acetic acid were used, along with 6.0 parts of ethylene chlorohydrin as a quaternization agent.

Reference Example 5 (Same as the above)

An anti-slipping agent was obtained in the same manner as explained in Reference Example 1, except that 82.2 parts of styrene, 33.3 parts of diethyl amino ethyl methacrylate, 7.6 parts of lauryl methacrylate and 10.8 parts of acetic acid were used, along with 16.7 parts of epichlorohydrin as a quaternization agent.

Reference Example 6 (Same as the above)

An anti-slipping agent was obtained in the same manner as explained in Reference Example 1, except that 85.3 parts of styrene, 5.9 parts of 2-methyl styrene, 20.4 parts of diethyl amino ethyl methacrylate and 7.8 parts of acetic acid were used, along with 8.2 parts of dimethyl sulfate as a quaternization agent.

Reference Example 7 (Same as the above)

An anti-slipping agent was obtained in the same manner as explained in Reference Example 1, except that 101.9 parts of styrene, 4.7 parts of dimethyl amino ethyl methacrylate and 1.8 parts of acetic acid were used, along with 1.9 parts of dimethyl sulfate as a quaternization agent.

Reference Example 8 (Same as the above)

An anti-slipping agent was obtained in the same manner as explained in Reference Example 1, except that 78.0 parts of styrene, 46.3 parts of diethyl amino ethyl methacrylate and 15.0 parts of acetic acid were used, along with 23.1 parts of epichlorohydrin as a quaternization agent.

Reference Example 9 (Same as the above)

An anti-slipping agent was obtained in the same manner as explained in Reference Example 1, except that 67.6 parts of styrene, 18.5 parts of diethyl amino ethyl methacrylate, 39.0 parts of dibutyl maleate and 6.0 parts of acetic acid were used, along with 5.1 parts of methyl chloride as a quaternization agent.

The anti-slipping agents obtained by Reference Examples 1 through 9, as well as commercial products provided for comparison purposes, were applied on cardboard or paper to evaluate the degree of slipperiness of resulting paper surface in accordance with the Examples explained below.

## Example 1

The anti-slipping agents obtained by Reference Examples 1 through 9, as well as commercial products ( $SiO_2$  type), were applied on grade C liner (grammage:  $180 \text{ g/m}^2$ ) to  $0.5 \text{ g/m}^2$  (solid content), along with polyvinyl alcohol (total saponification type) to  $0.5 \text{ g/m}^2$  (solid content), using a 1-mil applicator, after which the coated papers were dried for 2 minutes at  $110^{\circ}$ C. Thereafter, the papers were stored for 24 hours in a thermohygrostat adjusted to  $20^{\circ}$ C and  $65^{\circ}$ K, after which the slipping angle was measured on each coated paper.

The slipping angle was measured in accordance with the inclination method (Japan Tappi. So. 31-79). The slipping angles measured after one, five and 20 slipping cycles are shown in Table 1

# Example 2

The anti-slipping agents obtained by Reference Examples 1 through 9, as well as commercial products ( $SiO_2$  type), were applied on high-quality paper made by the neutral papermaking method (grammage: 65 g/m<sup>2</sup>; containing 14% of CaCO<sub>3</sub>) to 0.5 g/m<sup>2</sup> (solid content) using a laboratory roll coater, after which the coated papers were dried for 15 minutes at 110°C. Thereafter, the slipping angle was measured in the same manner as explained in Example 1. The measured angles are shown in Table 2.

Table 1

| 1         | Anti-slipping agent |       | Reference example |     |     |       |        |      |       |       |         |       |  |  |  |  |
|-----------|---------------------|-------|-------------------|-----|-----|-------|--------|------|-------|-------|---------|-------|--|--|--|--|
| <u> </u>  | used                | 1     | 2                 | 5   | 4   | 5     | 6      | 7    | 8     | 9     | product | paper |  |  |  |  |
| les (°)   | 1 cycle             | 2 3.6 | 2 3 3             | 234 | 252 | 8 2 2 | 2 5. 4 | 221  | 228   | 2 2 0 | 203     | 147   |  |  |  |  |
| ng angles | 5 cycles            | 8 1.4 | 212               | 215 | :   | 214   | 217    | 200  | 129   | 801   | 185     | 154   |  |  |  |  |
| Slipping  | 20 cycles           | 20.5  | 207               | 204 |     | •     | 20,6   | 19.5 | 1 9 5 | 124   | 163     | 1 4.3 |  |  |  |  |

Table 2

|           | Anti-slipping agent |        | Reference example |       |       |       |       |       |       |         |          |       |  |  |  |
|-----------|---------------------|--------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|----------|-------|--|--|--|
| - بـــ    | used                | 1      | 2                 | 3     | 4     | 8     | 6     | 7     | В     | 9       | product. | paper |  |  |  |
| es (°)    | 1 cycle             | 2 5. 5 | 2 5. 6            | 8 6 8 | 867   | 8 & 9 | 8 6 0 | 841   | 9 6 3 | 240     | 3 8.4    | 167   |  |  |  |
| ng angles | 5 cycles            | 24.8   | 2 4 D             | 8 5.0 | 261   | 2 5 5 | 251   | 2 5.7 | 23,8  | . 8 2 9 | 217      | 188   |  |  |  |
| Slipping  | 20 cycles           | 245    | 2 4 1             | 2 4 5 | 2 6 7 | 8 6 8 | 2 4 6 | 251   | 230   | 229     | 208      | 146   |  |  |  |

Patent applicant: DIC-Hercules Co., Ltd.

Amendment of Proceedings (Voluntary Amendment) December 15, 1980

Submitted to: Haruki Shimada, Director-General of the Japanese Patent Office

## 1. Case Identification

# 1980 Patent Application No. 128556

- 2. Title of the Invention Method for Preventing Slipping of Paper
- 3. Person Filing Amendment Relationship to the case: Patent applicant Shigekuni Kawamura, Representative /Seal/ DIC-Hercules Co., Ltd. 3-7-20 Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo-to
- 4. Parts Amended "Detailed Explanation of the Invention" in the Specification
- 5. Content of the Amendment
- (1) Amended "four paper producing agent" in line 4 on page 6 of the Specification to "quaternization agent."
- (2) Amended "dimeryl sulfate" in the last line on page 9 to "dimethyl sulfate."
- (3) Amended a part of the text from the last line on page 7 to line 1 of page 8 to read as follows:
- "... esters of acrylate ... such as ... (meth)acrylate, 2-hydroxy ethyl (meth)acrylate, lauryl (meth)acrylate and stearyl (meth)acrylate...."
- (4) Amended "total saponification type" in line 9 on page 13 to "fully saponified type."
- (5) Amended "So. 31-79" in line 13 on the same page to "No. 31-79."

# Issued on September 28, 1983

Publication of Amendments Pursuant to the Provision of Article 17-2 of the Patent Law

Amendments were made to 1980 Patent Application No. 128556 (Unexamined Patent Application Publication No. Sho 57(1982)-56598, published in Publication of Unexamined Patent Application 57-566 issued on April 5, 1982) pursuant to the provision of Article 17-2 of the Patent Law. Accordingly, the aforementioned patent application shall be published as amended below. 3 (5)

| Int. Cl. <sup>3</sup> | Identification Code | Internal Reference No. |
|-----------------------|---------------------|------------------------|
| D 21 H 1/38           |                     | 7921-4L                |
| //D 21 H 3/42         |                     | 7921-4L                |

Amendment of Proceedings (Voluntary Amendment) June 28, 1983

Submitted to: Kazuo Wakasugi, Director-General of the Japanese Patent Office

- Case Identification
   1980 Patent Application No. 128556
- 2. Title of the Invention
  Method for Preventing Slipping of Paper
- 3. Person Filing Amendment Relationship to the case: Patent applicant Shigekuni Kawamura, Representative /Seal/ DIC-Hercules Co., Ltd. 3-7-20 Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo-to
- 4. Parts Amended "Detailed Explanation of the Invention" in the Specification
- 5. Content of the Amendment
- (1) Amended "101.9 parts of styrene" in line 2 on page 12 of the Specification to "51.9 parts of styrene."
- (2) Amended "78.0 parts of styrene" in line 7 on the same page to "104.0 parts of styrene."

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

| Defects in the images include but are not limited to the items checked: |  |
|---|--|
| D BLACK BORDERS   |  |
| ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES                                 |  |
| ☐ FADÉD TEXT OR DRAWING   |  |
| BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING                                    |  |
| ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES   |  |
| ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS                                  |  |
| ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS  |  |
| ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT                                   |  |
| ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY                 |  |
| □ other.  |  |

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.